

DERWENT-ACC- 1983-726178  
NO:

DERWENT- 198331  
WEEK:

*COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Solventless laminated sheet prodn. - by hot press moulding compsn. of epoxy!  
resin, phenol-formaldehyde resin and hardener

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0205902 (December 18, 1981)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 58107312 A	June 27, 1983	N/A	006	N/A
JP 89003224 B	January 20, 1989	N/A	000	N/A

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 58107312A	N/A	1981JP-0205902	December 18, 1981

INT-CL (IPC): B29D003/02, B32B027/04, C08J005/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58107312A

**BASIC-ABSTRACT:**

The sheet is obtd. by hot press moulding using a press moulding machine having a shroud frame mould with definite height between parallel tables, after supplying to substrate a solventless resin cpd. obtd. by heating an epoxy resin, novolak type phenol-formaldehyde resin and a hardening accelerator.

The epoxy resin is e.g. of diglycidyl ether of bisphenol A, butadiene diepoxide, 4,4'-di(1,2-epoxyethyl) diphenylether, 4,4'-di(epoxyethyl) biphenyl, diglycidylether of resorcinol. triglycidyl isocyanurate, tetraglycidoxy tetraphenylethane, vinylcyclohexene dioxide, hydantoin epoxy resin. The novolak resin with 0.6-1.2 pref. 0.9-1.0 hydroxyl equiv. is used to 1 epoxy equiv. of the epoxy resin. The hardening accelerator is e.g. benzyldimethylamine.

The sheet has no void.

**TITLE- TERMS:** SOLVENT LAMINATE SHEET PRODUCE HOT PRESS MOULD COMPOSITION  
POLYEPOXIDE RESIN POLYPHENOL POLYFORMALDEHYDE RESIN HARDEN

**DERWENT-CLASS:** A21 A32 P73

**CPI-CODES:** A05-A01C; A05-C01; A07-A03; A08-D01; A11-B09;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials:** 0034 0211 0218 0224 0171 0229 1277 1282 3183 1351 1357 1365 1373 3081 1377  
1383 1517 1601 1756 2020 2198 2285 2297 2298 2299 2302 2488 2492 2493 3241  
2522 2653 2836

**Multipunch Codes:** 013 03- 040 08& 080 140 15- 169 175 177 180 185 191 199 20- 213 214 215 217 218  
220 221 222 223 226 231 273 277 299 311 336 341 359 38& 400 42- 44& 446 465  
473 502 54& 56& 575 595 602 681 720 721

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1983-073053

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** N1983-134633

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-107312

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 29 D 3/02  
C 08 J 5/24  
// B 32 B 27/04  
27/38

識別記号  
2 1 1

庁内整理番号  
7224-4F  
7415-4F  
6921-4F  
6921-4F

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月27日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 無溶剤型積層板製造方法

⑯ 特 願 昭56-205902

⑰ 出 願 昭56(1981)12月18日

⑱ 発 明 者 藤岡厚

下館市大字小川1500番地日立化  
成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 宮寺康夫

下館市大字小川1500番地日立化  
成工業株式会社下館研究所内

⑳ 発 明 者 新井正美

下館市大字小川1500番地日立化  
成工業株式会社下館研究所内

㉑ 発 明 者 福田富男

下館市大字小川1500番地日立化  
成工業株式会社下館研究所内

㉒ 発 明 者 横地潔

下館市大字小川1500番地日立化  
成工業株式会社下館研究所内

㉓ 発 明 者 星郁夫

下館市大字小川1500番地日立化  
成工業株式会社下館研究所内

㉔ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号

㉕ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

無溶剤型積層板製造方法

2. 特許請求の範囲

1. エポキシ樹脂とノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂と硬化促進剤とを、加熱混練させて、無溶剤樹脂組成物を作成し、この無溶剤樹脂組成物を基材に供給した後、水平盤間に一定高さの凹み枠型を有する加圧成形機を用いて、加熱加圧成形することを特徴とする無溶剤型積層板製造方法。

2. 一定高さの凹み枠型が少なくとも一万の平行盤<sup>ヤ</sup>一体に取りつけられていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無溶剤型積層板製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は印刷配線板用銅箔積層板等、種々の積層板を製造する方法に係り、その目的とする所は、従来の樹脂等を溶剤にとかし塗工する工組を含む積層板の製造方法に比較し、省資源、

省エネルギーの観点から、溶剤を用いなくて、ボイド等のない優れた特性を有するエポキシ積層板を提供できるようにしたものである。

従来、電気絶縁用エポキシ積層板は主として、乾式積層法によって製造されている。すなわち、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤等を溶剤にとかし、均一混合してワニスを作成し、これをガラスクロス等の基材に塗工し、乾燥機等で溶剤を除去すると共に、後の加熱加圧成形に適した状態にまで反応をすすめてBステージのプリプレグを作成し、所定寸法に裁断後表面に銅箔等を重ね、銅箔にはさんだ状態で加熱加圧することによって積層板を得ている。

しかし、この方法によるとプリプレグをつくる工組においてワニスに含まれている多量の溶剤を除去する必要がある、この乾燥工程において多大のエネルギーを必要とするばかりか、溶剤の回収は困難で大半が無駄に失われる。また溶剤の揮散は環境の汚染といった問題も惹起する。

このため無溶剤の樹脂を用いてエポキシ樹脂板を作る方法が種々検討されてきている。たとえば特開昭53-111369、特開昭54-135859、特開昭55-109623等に開示されているようなエポキシ樹脂とジシアンジアミドと硬化促進剤、充填剤等を混練液で混練し樹脂組成物を作成する方法がその一つである。ジシアンジアミドは従来の乾式積層法で製造されるエポキシ樹脂板用の硬化剤として大部分に使用されており、要求特性の高度な印刷配線板の仕様を満足できる数少ない硬化剤の一つである。しかしながらジシアンジアミドは溶剤の存在しない状態ではエポキシ樹脂との相溶性が悪く、前述の様なジシアンジアミドを用いる無溶剤エポキシ樹脂組成物においては、ジシアンジアミドが均一分散されにくいという欠点を有している。加門らはジシアンジアミド硬化の無溶剤系エポキシ樹脂組成物において、未硬化物の時、すでに不均一分散系であり、しかもその硬化物は不均一2相構造となっていると述べている。

(高分子論文集, Vol. 1, 34, No. 7, P. 537~543, July, 1977)さらに無溶剤でエポキシ樹脂板を作成する場合の、ジシアンジアミド以外の硬化剤として、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン、三弗化ホウ素錯塩類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、酸無水物が特開昭53-14769、特開昭55-38005に開示されている。これらの硬化剤はいずれもエポキシ樹脂との相溶性は良好であるが、各々、各種欠点を有している。すなわち、芳香族アミンは毒性の問題を有している。三弗化ホウ素錯塩類は耐湿特性が良くない、ポリアミド樹脂はガラス転移点が高い、イミダゾール類は着色しやすい、酸無水物系は硬化しやすく可使時間が短い等の欠点を有している。

又、一定高さの固い幹型を用いて、無溶剤で積層板を製造する方法は特開昭55-38005に開示されているが記載されている無圧硬化による方法では積層板中のボイドを完全に除去す

ることは困難である。

本発明者らはこれらの点をかんがみ、エポキシ樹脂と硬化剤の組合せ、積層板成形方法等を種々検討した結果本発明にいたった。本発明は1分子あたり平均で2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に硬化剤としてノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂を使用し、硬化促進剤を加えて、均一に加熱混練させて無溶剤樹脂組成物を作成し、この無溶剤樹脂組成物を基材に供給した後、平行盤間に一定高さの固い幹型を有する加圧成形機を用いて、加熱加圧成形し、ボイド率がなく、優れた特性を有する無溶剤型積層板を製造する方法に関するものである。

次に本発明について更に具体的に説明する。

本発明に用いられるエポキシ樹脂は1分子あたり平均で2個以上のエポキシ基を有していればよく、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ブタジエンジエポキシサイド、4,4'-ジ(1,2

-エポキシエチル)ジフェニルエーテル、4,4'-ジ(エポキシエチル)ビフェニル、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フロログリシンのジグリシジルエーテル、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、1,3,5-トリ(1,2-エポキシエチル)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラグリシドキシベンゾフェノン、テトラグリシドキシテトラフェニルエタン、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ハロゲン化ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエーテル、トリグリシジレイソシアヌレート、ビニルシクロヘキサジエンサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサニルカルボキシレート等の脂環式エポキシ樹脂、ヒダントインエポキシ樹脂等がある。エポキシ樹脂については

加熱温度のし易さから常温で液状のもの、あるいは融点が40～120℃の範囲の常温で固形ものが好ましい。あまり融点が高すぎると、混合中の加熱温度を高くしなければならず、樹脂組成物の硬化反応をまねく恐れがある。

又、本発明において、高分子量ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が高粘度のため使用できない様な場合、反応触媒性剤としてビスフェノールA、ビスフェノールS、ブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールS等を用い、エポキシ樹脂として低分子量ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を使用することにより、低粘度化をはかることも可能である。

本発明に硬化剤として用いられるノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂は、フェノール、クレゾール、キシレン、エチルフェノール、ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールA、レゾルシノール等のフェノール類と、ホルムア

ルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類とを、フェノール類1.0モルに対しアルデヒド類0.4～0.95モルを使って常法によって合成したものである。ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂の融点もエポキシ樹脂と同様の理由から120℃以下が好ましい。又、合成されたノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂中の残存フェノールモノマー量は少量の方が望ましい。

エポキシ樹脂とノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂の添加量は1エポキシ当量のエポキシ樹脂に対し、0.6から1.2水酸基当量のノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂が望ましく、この範囲外であると、硬化した積層板の特性に悪影響を及ぼす。好ましくは0.9～1.0水酸基当量の範囲である。

本発明に用いられる硬化促進剤は、ベンジルジメチルアミン等の3級アミン類、4級アンモニウム塩類、各種イミダゾール類、アミノトリアゾール類、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)

ウンデセナー7及びその塩、三弗化ホウ素錯塩類、ピラゾール類、アミノピリジン類、アミノキナリン類、アミノキノリン類、アミノピリミジン類等がある。

硬化促進剤の添加量はエポキシ樹脂100重量部に対し0.01～5.0重量部が望ましく、0.01重量部以下だと硬化促進効果が発揮されず、又5.0重量部以上だと硬化した積層板の特性に悪影響を及ぼす。

基材としては、ガラスクロス、ガラス不織布、紙、有機繊維、布等従来知られている基材はいずれも使用可能である。

さらに、本発明では、上記エポキシ樹脂、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂、硬化促進剤の他に、必要に応じて、可とう性付与剤、低粘度化希釈剤、離熱剤、充填剤、顔料等を添加してもよい。

なお本発明でいう無溶剤樹脂組成物とは従来法のような溶剤除去工程を必要とするような重

の溶剤を使用しないということであって、微量の溶剤を使用することは差しつかえない。

エポキシ樹脂とノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂と硬化促進剤とを、均一に加熱混融する方法としては、攪拌モーターにより高速攪拌する方法、ロール、ニーダー等による混練機による方法、押し出し機による方法、液状樹脂計量混合吐出装置を用いる方法、リアクションインジェクションモルディング装置を用いる方法等が適切である。又加熱温度は室温で液状のものは加熱する必要はないが、室温で固形の場合は軟化あるいは液状になるまで加熱し、上記混合方法により、均一に混融する。しかし混合時に硬化が進みすぎてしまう様な高熱加熱は適当でない。

エポキシ樹脂、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂、硬化促進剤その他添加剤の添加順序については、硬化促進剤の量が少量で加熱混融時に硬化が進みすぎなければエポキシ樹脂、ノボラック型フェノールホルムアルデヒ

ド樹脂、硬化促進剤、その他添加剤を同時に加熱攪拌してもよいが、硬化促進剤の量が多く、加熱攪拌時に硬化が進みすぎる場合は、まずエポキシ樹脂とノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂、その他添加剤を加熱攪拌させ、その後硬化促進剤を添加し、出来るだけ短時間で均一に混合するのが望ましい。

無溶剤樹脂組成物を基材に供給し、含浸させる方法としては、1枚の基材上に無溶剤樹脂組成物を塗布した後、必要枚数重ねて加熱加圧してもよく、必要枚数重ねた基材上に無溶剤樹脂組成物を塗布してもよく、又は基材と基材の間にはさむ様に塗布してもよい。又低分子量液状エポキシ樹脂を用いた場合の様に無溶剤樹脂組成物の粘度が室温でも低ければ、含浸に連する低粘度になるまで温度を高めた後、含浸剤ワニスと同様に基材を無溶剤樹脂組成物中に浸漬することによって基材に含浸させることも可能である。

本発明に用いられる加圧成形機は、一定高さ

の固い枠型を一对の平行盤間に有しており好ましくはこの固い枠型が少なくとも一方の平行盤に一体に取りつけられているものを用いる。固い枠型を平行盤に取りつける理由は、内圧がかかりやすく、又ベリの除去等を容易にするためである。前記の無溶剤樹脂組成物はBステージ化されていないため、従来の鏡板による平行盤加圧成形法だと加圧時に樹脂の粘度が低いため、周辺部からの樹脂の流出が著しく、内圧がかからないためにボイドを除去できない。それ故、本発明ではかかる低粘度の無溶剤樹脂組成物を用いて、しかもボイドのない積層板を作成するために平行盤間の一定高さの固い枠型により加圧時に樹脂の流出を防止することによって内圧をかけ、ボイドのない積層板を作成出来る様にした。

一定高さの固い枠型の一例を第1図に示すがその形状は、高さ(a)、巾(b)、角度(c)で定まる。高さ(a)については製造される積層板が所望の厚さになる様に適宜定められる。又角度(c)につい

ては、第1図の様に90°でもよく、あるいは90°以上でもよい。巾(b)に関しては、限定はしない。加圧時に無溶剤樹脂組成物に内圧がかかるような構造であればよい。

第2図は枠型が下部平行板に一体に取り付けられている例を示す。

この様にして積層板を作成する際、基材の両側、あるいは片側に銅等の金属箔を重ねて加熱加圧成形し金属箔被覆積層板とするのが通常であるが、金属箔がなくてもさしつかえない。使用される金属箔としては、銅箔、アルミ箔等である。

又、無溶剤樹脂組成物を含浸した基材及び銅箔等を平行盤間に配置する状態は固い枠型内であってもよく、又は基材の何枚かが固い枠型で挟持される状態であってもよい。

以下本発明について実施例をもって詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

油化シェル社製ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、商品名エビコート828(エポキシ当量190g/eq)100gに、日立化成製ノボラック型フェノールホルムアルデヒド樹脂、商品名HP-607N(軟化点85℃、水酸基当量106g/eq)55.8g(エポキシ樹脂の量に対し、硬化剤の量は当量比で1対1の当量配合)を加え、110℃でHP-607Nが液状になるまで加熱し、その後、2分間攪拌モーターにより混合攪拌した。この混合物に硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン0.2gを添加し、1分間攪拌し、均一な無溶剤樹脂組成物を得た。

この無溶剤樹脂組成物、120gを、230×310mmのサイズのガラスクロスG-9020-BZ-2(日東紡製)2枚を重ね、更にその上に170×250mmのサイズのガラスクロスG-9020-BZ-2を2枚重ねて、その中央部に塊状供給した。さらにこの上に上記小サイズのガラスクロス2枚、大サイズガラスクロ

ス2枚を重ね、これの両表面に厚さ35μのT A I処理銅箔を重ねた。

これを上部平行盤が230mm×310mmのサイズの平盤と下部平行盤が外側190mm×270mm高さ1.1mm巾5mmの曲い枠型を取りつけた平行盤との間に上記小サイズのガラスクロスが曲い枠型の中に入る様にチャージし、加熱加圧成形した。成形条件は熱盤温度170℃、成形最高圧力80kgf/cm<sup>2</sup>、成形時間60分間であった。この積層板Aはボイドがなく、機械特性、電気特性も良好で、印刷配線板として好適に使用できるものであった。特性を表1に示す。

#### (実施例2)

実施例1に使用したエポコート828、100gに、HP-607N3.51gと反応性触媒剤としてテトラプロモビスフェノールA(水酸基当量272g/eq.)5.82g(エポキシ樹脂量とHP607Nの量とテトラプロモビスフェノールAの量の比は当量比で1.0:0.59:0.41とを加え、130℃でこれら3成分が均一にな

るまで混合攪拌した。この混合物にベンジルジメチルアミン4.0gを添加し、20秒間攪拌し、均一な無溶剤樹脂組成物を得た。

これを成形時間を10分間に短えたこと以外は実施例1と同様に、ガラスクロスに供給後加熱加圧成形し、ボイドのない積層板Bを得た。特性を表1に示す。

#### (実施例3)

油化シェル社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、商品名エポコート1001(軟化点70℃エポキシ当量475g/eq.)100gにHP607N2.23g(当量配合)を加え、130℃でエポコート1001とHP607Nが液状になるまで加熱し、その後2分間攪拌モーターにより混合攪拌した。この混合物に硬化促進剤として2エチル4メチルイミダゾール0.2gを添加し、1分間攪拌し、均一な無溶剤樹脂組成物を得た。この無溶剤組成物120gを170mm×250mmのサイズのガラスクロスG-9020-B2-2、4枚重ねた中央部に流延供給した。

さらにこの上に上記ガラスクロスを4枚重ね、これの両表面に厚さ35μのT A I処理銅箔を重ねた。このものを外側190mm×270mm、高さ1.6mm、巾5mmの曲い枠型の中に入れ、上下平行盤の間にセットし、加熱加圧成形した。成形条件は熱盤温度170℃、成形最高圧力80kgf/cm<sup>2</sup>、成形時間60分間であった。得られた積層板Cの特性を表1に示す。

#### (実施例4)

日本テバガイギー社製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、商品名アラルダイト8011(軟化点75℃エポキシ当量490g/eq.)100gにHP607N2.16g(当量配合)を加え、130℃でアラルダイト8011とHP-607Nが液状になるまで加熱し、その後、2分間攪拌モーターにより混合攪拌した。この混合物に硬化促進剤として ベンジルジメチルアミン 0.2gを添加し、1分間攪拌し、均一な無溶剤樹脂組成物を得た。これを実施例1と同様にガラスクロスに供給後、加熱加圧成形

し、積層板Dを得た。特性を表1に示す。

#### (比較例1)

アラルダイト8011、150gを130℃で攪拌しておき、ジシアンジアミド4.5gを添加した。5分間攪拌を行ったがジシアンジアミドはアラルダイト8011に溶け込まず白色結晶のまま分散していた。これにベンジルジメチルアミン0.3gを添加し、1分間攪拌し、実施例1と同様にガラスクロスに供給後、加熱加圧成形した。170℃60分成形後も樹脂はゲルしていなかった。又冷却取り出し後、銅箔を除去するとジシアンジアミドの白色結晶が分散したまま残っていた。

表1 積層板の特性

項 目	単 位	製造条件	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
はんだ耐熱性	—	260℃ 5分	異常なし			
気中耐熱性	—	E-1/140	異常なし			
曲げ強さ	kg/cm	A	5.5	5.2	5.7	5.4
引張はかり強さ	kg/cm	A	1.7	1.7	1.9	1.9
		B <sub>4</sub>	1.6	1.6	1.8	1.7
熱膨張係数	α	A	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
		D-2/100	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>

測定はJIS C 6481に準じて行った。

以上説明してきた様に、本発明によると無溶剤エポキシ樹脂組成物を用いて、ボイドのない特性の良好な積層板を製造することが出来、その工業的価値は大である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は一定高さの囲い枠型を一对の平行盤間に有する加圧成形機の模式図である。第2図は一定高さの囲い枠型が取り付けられている下

部平行盤の模式図である。

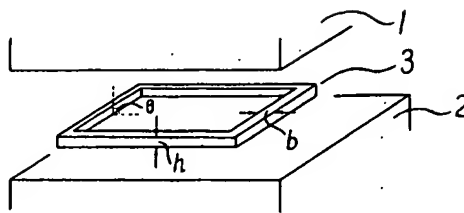
## 符 号 の 説 明

- 1 上部平行盤      2 下部平行盤  
3 囲い枠型

代進人弁護士 石 林 邦 彦



第1図



第2図

